

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 79 08750

(54) Procédé de stabilisation des mélanges d'essence et de méthanol.

(51) Classification internationale (Int. Cl. ³). C 10 L 1/18.

(22) Date de dépôt..... 6 avril 1979, à 14 h 19 mn.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 44 du 31-10-1980.

(71) Déposant : PCUK, PRODUITS CHIMIQUES UGINE KUHLMANN, résidant en France.

(72) Invention de : Geneviève Laurence Kupka et Mehdi Zar-Ayan.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire :

La présente invention a pour objet un procédé de stabilisation des mélanges d'essence et de méthanol et les mélanges stabilisés ainsi obtenus. Par procédé de stabilisation on entend dans le cadre de la présente invention un procédé permettant de
5 rendre homogènes les mélanges d'essence et de méthanol à basse température, en présence de petites quantités d'eau.

Il est connu d'utiliser, en tant que carburant pour automobile, des mélanges d'essence et de méthanol. L'utilisation de tels mélanges présente des avantages pour la lutte contre la
10 pollution atmosphérique (diminution notable de la teneur en CO des gaz d'échappement ; possibilité d'employer des essences contenant moins de plomb-tétraéthyle ou même exemptes de plomb-tétraéthyle, d'où une diminution de la teneur en plomb des gaz d'échappement)..

15 Toutefois, pour pouvoir être utilisés comme carburant, les mélanges d'essence et de méthanol doivent être homogènes. Or, en présence de petites quantités d'eau, de tels mélanges ne sont pas homogènes à basse température et se séparent en deux phases. Pour obtenir des mélanges d'essence et de méthanol homogènes à
20 basse température il conviendrait donc d'éviter l'incorporation d'eau, mais la contamination par de petites quantités d'eau peut difficilement être évitée dans la pratique, en particulier lors du stockage des mélanges essence-méthanol.

Il a déjà été proposé (cf. le brevet japonais 25779/70
25 publié le 26 Août 1970) de stabiliser les mélanges essence-méthanol à basse température en présence de petites quantités d'eau, c'est-à-dire d'éviter la séparation de phases indiquée précédemment, en ajoutant à ces mélanges simultanément un hydrocarbure aromatique

ayant un point d'ébullition dans la zone 80°C-180°C (en pratique le benzène, le toluène ou les xylènes) et un alcool ayant au moins 3 atomes de carbone choisi parmi le cyclohexanol, le propanol, le butanol, l'alcool amylique et l'alcool hexylique. Les quantités
5 d'hydrocarbure aromatique et d'alcool ajoutées varient avec la nature de l'essence, le pourcentage de méthanol dans le mélange essence-méthanol, le pourcentage d'eau présent et la température de non miscibilité que l'on désire obtenir (par température de non
10 miscibilité on entend la température en dessous de laquelle il y a séparation en deux phases). Les mélanges stabilisés réalisés dans le brevet japonais contiennent 10 à 30 parties en volume de méthanol, 0,2 à 3 parties en volume d'alcool ayant au moins 3 atomes de carbone, 5 à 30 parties en volume d'hydrocarbure aromatique ajouté, et au plus 0,35 partie en volume d'eau, le complément à
15 100 parties étant constitué par l'essence.

Il a maintenant été trouvé conformément à la présente invention un nouveau procédé de stabilisation des mélanges essence-méthanol, qui permet de stabiliser les mélanges d'essence et de méthanol contenant au moins 30 % en volume de méthanol, et en
20 particulier ceux contenant 30 % à 60 % en volume de méthanol et 70 % à 40 % en volume d'essence, en présence de quantités d'eau au plus égales à 0,5 % en volume par rapport au volume du mélange essence-méthanol. Plus précisément le procédé selon l'invention permet d'atteindre pour les mélanges essence-méthanol définis ci-
25 dessus, en présence des quantités d'eau précitées, une température de non miscibilité inférieure ou égale à 0°C, de préférence inférieure ou égale à -5°C.

Le procédé selon l'invention consiste à ajouter aux mélanges essence-méthanol un alcool primaire monohydroxylé alipha-

tique saturé, linéaire ou ramifié, ayant 8 à 15 atomes de carbone ou un mélange de tels alcools. Comme alcools primaires monohydroxylés aliphatiques saturés utilisables on peut citer en particulier l'octanol-1, le nonanol-1, l'éthyl-2 hexanol-1, les alcools à chaîne ramifiée répondant à la formule brute $C_7H_{15}CH_2OH$, les alcools à chaîne ramifiée répondant à la formule brute $C_8H_{17}CH_2OH$. Comme mélanges d'alcools utilisables on peut citer en particulier les mélanges d'alcools isomères à chaîne ramifiée de formule $C_7H_{15}CH_2OH$ (mélanges connus sous la dénomination triviale iso-octanol), les mélanges d'alcools isomères à chaîne ramifiée de formule $C_8H_{17}CH_2OH$ (mélanges connus sous la dénomination triviale isononanol), les mélanges d'alcools primaires monohydroxylés aliphatiques saturés ayant 9 à 11 atomes de carbone, en particulier les mélanges d'alcools primaires monohydroxylés aliphatiques saturés ayant 9 ou 11 atomes de carbone dans lesquels les alcools à chaîne linéaire sont prédominants (de tels mélanges sont connus sous la dénomination commerciale Acropol 91), et les mélanges d'alcools primaires monohydroxylés aliphatiques saturés ayant 13 à 15 atomes de carbone, en particulier les mélanges d'alcools primaires monohydroxylés aliphatiques saturés ayant 13 ou 15 atomes de carbone dans lesquels les alcools à chaîne linéaire sont prédominants (de tels mélanges sont connus sous la dénomination commerciale Acropol 35). On emploie de préférence comme additif les mélanges d'alcools primaires monohydroxylés aliphatiques saturés ayant 9 ou 11 atomes de carbone, dans lesquels les alcools à chaîne linéaire sont prédominants, connus sous la dénomination commerciale Acropol 91.

La quantité d'additif (alcool ou mélange d'alcools tel que défini précédemment) à ajouter aux mélanges essence-méthanol

pour les stabiliser, c'est-à-dire pour obtenir une température de non-miscibilité inférieure ou égale à 0°C, de préférence inférieure ou égale à -5°C, en présence de quantités d'eau ne dépassant pas 0,5 %, est fonction de la nature exacte de l'additif, de la nature de l'essence, de la composition volumique du mélange essence-méthanol et du pourcentage d'eau. La quantité d'additif à ajouter ne dépasse pas en général 10 % en volume par rapport au volume du mélange essence-méthanol.

Les mélanges d'essence et de méthanol que l'on peut stabiliser par le procédé selon l'invention sont non seulement ceux dans lesquels l'essence est une essence ordinaire, avec ou sans plomb-tétraéthyle ou plomb-tétraméthyle, telle que définie dans la norme française NF M 15-001, mais encore ceux dans lesquels l'essence est une essence à haut indice d'octane, avec ou sans plomb-tétraéthyle ou plomb-tétraméthyle.

Les mélanges stabilisés obtenus par le procédé selon l'invention sont des compositions nouvelles et font partie en tant que telles de l'invention. Ces mélanges stabilisés contiennent de l'essence, du méthanol, un additif (alcool ou mélange d'alcool) tel que défini précédemment et éventuellement de l'eau, le rapport en volume $\frac{\text{méthanol}}{\text{essence}}$ étant supérieur ou égal à $\frac{30}{70}$ et le pourcentage d'eau étant inférieur ou égal à 0,5 % en volume par rapport au volume du mélange essence-méthanol. Les mélanges stabilisés selon l'invention contiennent en particulier 30 à 60 parties en volume de méthanol, 70 à 40 parties en volume d'essence, 0 à 0,5 partie en volume d'eau et au plus 10 parties en volume d'additif. Les mélanges stabilisés selon l'invention sont utilisables comme carburant pour automobiles.

Les exemples suivants, dans lesquels les parties indiquées sont en volume, illustrent l'invention sans la limiter.

EXEMPLE 1

On réalise à la température ambiante (20°C à 25°C) des
5 mélanges d'essence, de méthanol, d'eau et d'additif, dont la composition est précisée dans le tableau I ci-après. L'additif utilisé est soit l'isooctanol, soit le mélange d'alcools primaires monohydroxylés aliphatiques saturés ayant 9 ou 11 atomes de
carbone, dans lequel les alcools à chaîne linéaire sont prédomi-
10 nants, connu sous la dénomination commerciale Acropol 91. L'essence utilisée est une essence ordinaire répondant aux spécifications de la norme française NF M 15.001.

Si le mélange est homogène à la température ambiante, on le refroidit progressivement jusqu'à ce qu'il y ait séparation
15 en deux phases et on note la température à laquelle apparaissent les deux phases. Si le mélange est hétérogène (deux phases) à la température ambiante, on le réchauffe progressivement et on note la température à laquelle il devient homogène. La température ainsi notée correspond dans les deux cas à la température de non misci-
20 bilité.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau I.

TABLEAU I

	Mélange	Essence Parties en volume	Méthanol Parties en volume	Eau parties en volume	Additif Parties en volume	Température de non mis- cibilité
5	1	50	50	0	0	+ 9°C
	2	50	50	0,5	0	+ 26°C
	3	50	50	0,5	2,5 (isooctanol)	+ 17°C
	4	50	50	0,5	2,5 (acropol 91)	+ 10°C
	5	50	50	0,5	5 (isooctanol)	0°C
10	6	50	50	0,5	5 (acropol 91)	- 5°C

EXEMPLE 2

On opère comme à l'exemple 1 sur des mélanges contenant 40, 60 ou 70 parties d'essence pour respectivement 60, 40 ou 30 parties de méthanol. L'essence utilisée est la même que celle de l'exemple 1. L'additif utilisé est l'acropol 91. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau II ci-après.

TABLEAU II

	Mélange	Essence Parties en volume	Méthanol Parties en volume	Eau Parties en volume	Additif Parties en volume	Température de non mis- cibilité
5	7	40	60	0	0	0°C
	8	40	60	0,5	0	+ 20°C
	9	40	60	0,5	2,5	- 3°C
	10	40	60	0,5	5	- 18°C
	11	60	40	0	0	+ 13°C
10	12	60	40	0,5	2,5	+ 13°C
	13	60	40	0,5	5	0°C
	14	70	30	0	0	+ 10°C
	15	70	30	0,5	2,5	+ 16°C
	16	70	30	0,5	5	0°C

RE V E N D I C A T I O N S

1. Procédé de stabilisation des mélanges d'essence et de méthanol contenant au moins 30 % en volume de méthanol, caractérisé en ce qu'il consiste à ajouter à ces mélanges un alcool primaire monohydroxylé aliphatique saturé, linéaire ou ramifié, ayant 8 à 15 atomes de carbone ou un mélange de tels alcools.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la quantité d'alcool ou de mélange d'alcools ajoutée au mélange d'essence et de méthanol est inférieure ou égale à 10 % en volume par rapport au volume du mélange essence-méthanol.
3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que l'alcool ou mélange d'alcools ajouté est choisi parmi l'octanol-1, le nonanol-1, l'éthyl-2 hexanol-1, les alcools à chaîne ramifiée répondant à la formule brute $C_7H_{15}CH_2OH$ et leurs mélanges, les alcools à chaîne ramifiée répondant à la formule brute $C_8H_{17}CH_2OH$ et leurs mélanges, les mélanges d'alcools primaires monohydroxylés aliphatiques saturés ayant 9 à 11 atomes de carbone, et les mélanges d'alcools primaires monohydroxylés aliphatiques saturés ayant 13 à 15 atomes de carbone.
4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le mélange d'alcools ajouté est un mélange d'alcools primaires monohydroxylés aliphatiques saturés ayant 9 ou 11 atomes de carbone, dans lequel les alcools à chaîne linéaire sont prédominants.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le mélange d'essence et de méthanol contient 30 % à 60 % en volume de méthanol et 70 % à 40 % en volume d'essence.

5 6. Compositions contenant de l'essence, du méthanol, un alcool primaire monohydroxylé aliphatique saturé, linéaire ou ramifié, ayant 8 à 15 atomes de carbone ou un mélange de tels alcools, et éventuellement de l'eau, le rapport en volume $\frac{\text{méthanol}}{\text{essence}}$ étant supérieur ou égal à $\frac{30}{70}$ et le pourcentage d'eau étant inférieur ou égal à 0,5 % en volume par rapport au volume du mélange essence-méthanol.

10

7. Compositions selon la revendication 6, caractérisées en ce qu'elles contiennent 30 à 60 parties en volume de méthanol, 70 à 40 parties en volume d'essence, 0 à 0,5 partie en volume d'eau et au plus 10 parties en volume d'un alcool primaire monohydroxylé aliphatique saturé, linéaire ou ramifié, ayant 8 à 15 atomes de carbone ou d'un mélange de tels alcools.

15

8. Compositions selon l'une quelconque des revendications 6 ou 7 dans lesquelles le mélange d'alcools est un mélange d'alcools primaires monohydroxylés aliphatiques saturés ayant 9 ou 11 atomes de carbone, dans lequel les alcools à chaîne linéaire sont prédominants.

20